

WEST



Generate Collection

L6: Entry 3 of 42

File: JPAB

Jun 3, 1997

PUB-NO: JP409142817A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09142817 A

TITLE: PRODUCTION OF PARTICULATE APATITE HYDROXIDE AQUEOUS SLURRY

PUBN-DATE: June 3, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TAMOTO, YUKIYOSHI

KUTSUNO, TAKASHI

MATSUDA, KOICHI

MIWA, KATSUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KK KARUSHIIDE

UBE CYCON LTD

APPL-NO: JP07329913

APPL-DATE: November 24, 1995

INT-CL (IPC): C01B 25/32

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a particulate apatite hydroxide aqueous slurry high in solid content concentration, relatively a little in aggregates, and long in precipitation half time by finely grinding an aqueous slurry containing the apatite hydroxide with a bead mill.

SOLUTION: The aqueous slurry of calcium hydroxide is mixed and reacted with a phosphoric acid aqueous solution at a rate of 1-40g (P2O5)/min per kg of the calcium hydroxide to produce the aqueous apatite hydroxide slurry having a precipitation half time of \leq 38min, a CaO/P2O5 weight ratio of 1.24-1.40, and a solid content of 9-20wt.%. The aqueous slurry is finely ground with a bead mill so as to extend the precipitation half time for 5min or longer in comparison with that of the slurry not ground, thus producing the particulate apatite hydroxide aqueous slurry having an average particle diameter of \leq 1.8 μ m.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-142817

(43)公開日 平成9年(1997)6月3日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 1 B 25/32

識別記号

府内整理番号

F I
C 0 1 B 25/32

技術表示箇所
W

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全6頁)

(21)出願番号

特願平7-329913

(22)出願日

平成7年(1995)11月24日

(71)出願人 000231871

株式会社カルシード

山口県美祢市伊佐町伊佐4611番地の1

(71)出願人 000119977

宇部サイコン株式会社

東京都品川区東品川2丁目3番11号 UB
Eビル

(72)発明者 田本 幸義

千葉県市原市五井南海岸8番2号 株式会
社カルシード内

(74)代理人 弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】微粒子水酸アバタイト水性スラリーの製造方法

(57)【要約】

【課題】特に高固体分濃度であっても凝集体の量が少ない微粒子水酸アバタイト水性スラリーの製法を提供する。

【解決手段】水酸化カルシウムの水性スラリーとリン酸水溶液との反応により得られた水酸アバタイトを含む水性スラリーをビーズミルを用いて微粉碎処理を行なうことを特徴とする微粒子水酸アバタイト水性スラリーの製法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化カルシウムの水性スラリーとリン酸水溶液との反応により得られた水酸アバタイトを含む水性スラリーをビーズミルを用いて微粉碎処理を行なうことを特徴とする微粒子水酸アバタイト水性スラリーの製造方法。

【請求項2】 微粉碎処理前の水酸アバタイトを含む水性スラリーの沈降半減期が38分以下であって、微粉碎処理後の微粒子水酸アバタイト水性スラリーの沈降半減期が微粉碎前に比べて5分以上延長されるように処理する請求項1に記載の微粒子水酸アバタイト水性スラリーの製造方法。

【請求項3】 微粉碎処理の前後の水酸アバタイトを含む水性スラリーの固体分濃度が9～20重量%である請求項1に記載の微粒子水酸アバタイト水性スラリーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特にビニル系単量体の懸濁重合用安定剤として有用な微粒子水酸アバタイト水性スラリーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 単量体、特にビニル系単量体の重合方法の一つとして懸濁重合方法がよく知られており、懸濁重合方法は、重合速度や、得られる重合体の重合度が大きく、分散剤や凝固剤を使用しないので重合体の純度が高く、また重合熱が媒体の水により除去されるので重合温度の調節が容易であり、さらに粒状で得られる重合体の分離が容易であるなどの特徴を有するために一般的に使用されている。

【0003】 この懸濁重合方法においては、水性媒体中で単量体や重合体を懸濁状態に維持するために、懸濁重合用安定剤が使用される。この懸濁重合用安定剤に要求される性質としては、重合工程中の懸濁安定性がよいこと、重合体中への懸濁重合用安定剤の混入が少ないと、所望の粒径の重合体ビーズが得られることなどが挙げられる。

【0004】 従来より、優れた懸濁重合用安定剤として、水酸アバタイトの水性スラリーが知られていた。しかし従来の水酸アバタイトの水性スラリーからなる懸濁重合用安定剤は、懸濁安定性や反応槽の壁面などへのスケールの付着などの点で、なおも不満足なものであった。水酸アバタイト系懸濁重合用安定剤が有するこのような問題点を解決する懸濁重合用安定剤として、重量比 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ が少なくとも1.30のサブミクロン級の小判状した微細なハイドロオキシアバタイトの水性スラリー又はペーストであって、沈降半減期が少なくとも15分であることを特徴とする懸濁重合用安定剤が提案された（特公昭54-44313号公報参照）。しながら、この懸濁重合用安定剤も、依然として重合反

応中の反応槽の壁面や攪拌機などへのスケールの付着量が多く、必ずしも満足すべきものではなかった。

【0005】 特開平5-222103号公報には、単量体の懸濁重合を所望の程度に安定して行なうことができ、しかも重合反応の過程で反応槽の壁面や攪拌機などへのスケールの付着量が極めて少ない懸濁重合用安定剤として、 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ の重量比が1.24～1.37である微細な針状結晶の水酸アバタイトの水性スラリーであり、その沈降半減期が25分以上であることを特徴とする懸濁重合用安定剤が提案されている。この懸濁重合用安定剤は、水酸化カルシウムの水性スラリーに、60℃未満の温度で攪拌下に、リン酸を、水酸化カルシウム1kg当たり1～40g(P_2O_5)／分の速度で、水酸化カルシウムに対する割合が、 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ の重量比で表わして1.2～1.4となるまで添加する方法を利用して製造することができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 水酸アバタイト水性スラリーは、上記のような改良の結果、懸濁重合の使用に際してのトラブルが低減し、その有用性が高まった。

そこで問題になったのは、水酸アバタイト水性スラリーの固体分濃度である。すなわち、上記のような改良によって、固体分濃度が8重量%未満程度の比較的低い固体分濃度の水酸アバタイト水性スラリーでは、水酸アバタイトの粒子径が非常に小さなものが得られ、高性能の懸濁重合用安定剤として機能することが確認された。しかし、その高性能は固体分濃度が上昇するにつれて低下する傾向にあり、固体分濃度が9重量%以上、特に12重量%以上になると、低固体分濃度の水酸アバタイト水性スラリーに比べて懸濁重合用安定剤としての性能の低下が目立つようになる。固体分濃度の高い水酸アバタイト水性スラリーは、生産性の面で有利であり、また貯蔵や輸送のためのコストの低減のために極めて有用である。

【0007】 上記の高固体分濃度での水酸アバタイト水性スラリーの性能低下の原因は、本発明者の検討によると、スラリー中の水酸アバタイト粒子の凝集による二次粒子の生成にあることが判明した。このため、本発明者は、その凝集物の低減を目指して種々の分散操作を行なったが、一次粒子が非常に微粒子状態にある水酸アバタイトの凝集物（二次粒子）は、その凝集エネルギーが非常に高いためか、通常の分散機器を用いた凝集物の分散操作では、その分散効果は殆ど現われないことが分った。また、その通常の分散操作では、長時間の分散処理を行なっても、その効果は余り現われないことも判明した。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、水酸化カルシウムの水性スラリーとリン酸水溶液との反応により得られた水酸アバタイトを含む水性スラリーをビーズミルを用いて微粉碎処理を行なうことを特徴とする微粒子水酸

アバタイト水性スラリーの製造方法にある。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の好適な態様は下記の通りである。

(1) 微粉碎処理前の水酸アバタイトを含む水性スラリーの沈降半減期が38分以下であって、微粉碎処理後の微粒子水酸アバタイト水性スラリーの沈降半減期が微粉碎前に比べて5分以上延長されるように処理する微粒子水酸アバタイト水性スラリーの製造方法。

(2) 微粉碎処理の前および後の水酸アバタイトを含む水性スラリーの固形分濃度が9~20重量%である微粒子水酸アバタイト水性スラリーの製造方法。

【0010】(3) 微粉碎処理の前の水酸アバタイトを含む水性スラリー中の水酸アバタイトの平均粒子径(マイクロトラック粒度分析計による測定値)が2.3μm以上である。

(4) 微粉碎処理の後の水酸アバタイトを含む水性スラリー中の微粒子水酸アバタイトの平均粒子径(マイクロトラック粒度分析計による測定値)が1.8μm以下である。

(5) 上記微粒子水酸アバタイト水性スラリーが、CaO/P₂O₅の重量比が1.24~1.40の範囲にある微細結晶の水酸アバタイトを含む水性スラリーである。

【0011】上記の沈降半減期は、水酸アバタイトの濃度が1.5g/100mlである均一に懸濁させた水酸アバタイトの水性スラリーを、100mlの沈降管に入れて25°Cで静置し、沈降物の体積が50mlに達するまでの時間を意味する。

【0012】水酸アバタイトは、Ca、PO₄およびOHからなる複雑な化合物であるが、本発明において処理対象とする水酸アバタイト水性スラリー中の水酸アバタイトは、そのCaO/P₂O₅の重量比が1.24~1.40の範囲にあることが好ましい。

【0013】本発明の微粒子水酸アバタイト水性スラリーを製造するための処理対象の水酸アバタイト水性スラリーは、その固形分濃度が9~20重量%(特に12~20重量%)であって、沈降半減期が38分以下、そして平均粒子径(マイクロトラック粒度分析計による測定値)が2.3μm以上であるようなものであることが望ましい。上記のような特性を有する処理対象の水酸アバタイト水性スラリーは、水酸化カルシウムの水性スラリーとリン酸水溶液との反応を利用する下記のような方法で調製することができる。

【0014】一方の原料である水酸化カルシウムの水性スラリー中の水酸化カルシウム濃度は、製造する懸濁重合用安定剤の水酸アバタイトの濃度及び使用するリン酸の濃度などにより変わるが、一般に5~30重量%、特に8~28重量%、更に特に10~25重量%であることが好ましい。水酸化カルシウムの濃度が上記範囲より

も小さいと、得られる水性スラリー中の水酸アバタイトの濃度が小さくなり、場合により懸濁しなくてはならず、また、上記水酸化カルシウムの濃度が上記範囲よりも大きいと、水酸化カルシウムの水性スラリーの粘度が上昇し、作業性が悪くなりやすい。

【0015】水性スラリー中の水酸化カルシウムとリン酸との反応は、通常は100°C以下で行なわれるが、65°C未満の温度で行なうことが好ましい。そして、水酸化カルシウムとリン酸との反応の初期には、比較的低い温度で反応を行なうことが好ましい。例えば、水酸化カルシウムの反応率が25%になるまで50°C以下の温度で行なうことが好ましい。

【0016】水酸化カルシウムとリン酸との割合は、CaO/P₂O₅の重量比が、所望する水酸アバタイトのCaO/P₂O₅の重量比であるか、またはリン酸を若干過剰に使用することが好ましい。リン酸の濃度は特に限定されないが、水酸化カルシウム水性スラリーの固形分濃度、得られる水酸アバタイト水性スラリー中の所望の水酸アバタイトの濃度、反応中の温度などを考慮して決定すればよい。

【0017】水酸化カルシウムとリン酸とを反応させる際に発熱するので、水酸化カルシウムの水性スラリーへのリン酸の添加は、水酸化カルシウム1kg当たり1~40g(P₂O₅)/分の速度になるように行なうことが好ましい。水酸化カルシウムの水性スラリーへのリン酸の添加は、水酸化カルシウム1kg当たり2~30g(P₂O₅)/分、特に3~20g(P₂O₅)/分の速度になるように行なうことが好ましい。

【0018】また、水酸化カルシウムとリン酸とを反応させる際に、水酸アバタイトの品質を均一にし反応熱を効率的に除去するために、攪拌を行なうことが好ましい。攪拌速度は特に限定されないが、反応物の局部的な温度上昇をできるだけ少なくするように調節する。また、反応温度の制御は、例えば反応容器に冷却装置を付設し、その冷却装置により実施することもできる。

【0019】本発明の微粒子水酸アバタイト水性スラリーの製造方法は、上記のような方法で得られた水酸アバタイトを含む水性スラリーを、ビーズミルを用いて微粉碎処理を行なうことを特徴とする。なお、本発明の処理対象の水酸アバタイト水性スラリーは、上記のようにして調製した水酸アバタイト水性スラリーを一旦粉末化して、そのち水に分散して再度水性スラリーとしたものであってもよいことは勿論である。

【0020】ビーズミルは、媒体攪拌式粉碎機あるいは攪拌型粉碎機とも呼ばれるものであって、ガラス粒子、セラミックス粒子、金属粒子などの硬質のビーズ、そして攪拌羽根、ディスク、スクリューなどの攪拌器具とを組合せて微粉碎と分散を同時に行なう器具であり、その詳しい説明は、「粉体工学便覧」(日刊工業新聞社、昭和61年2月28日初版発行)や「粉体工学用語辞典」

(日刊工業新聞社、昭和56年12月15日初版発行)に述べられている。本発明者の研究によると、これまでにスラリーの分散のために一般的に用いられてきた剪断付与型の分散機(例、コロイドミル、ホモミキサー)を用いて本発明の処理対象の水酸アバタイト水性スラリーを分散処理しても、その水性スラリー中の水酸アバタイトの凝集の低減は殆ど望めないことが見出されている。一方、本発明のビーズミルを用いると、10分以内といった極めて短い時間で、水性スラリー中の水酸アバタイトの凝集の顕著な低減が実現する。なお、ビーズミルによる分散処理条件は、処理対象の水酸アバタイト水性スラリーの量、固形分濃度、凝集度などを考慮して適宜決定することができる。

【0021】なお、本発明の微粒子水酸アバタイトの水性スラリーの製造方法では、ビーズミルを用いる微粉碎処理によって、微粒子水酸アバタイト水性スラリーの沈降半減期が微粉碎前に比べて5分以上(特に10分間以上)延長されるように処理することが好ましい。そして、微粉碎処理の後の水酸アバタイトを含む水性スラリー中の微粒子水酸アバタイトの平均粒子径(マイクロトラック粒度分析計による測定値)が1.8μm以下となるように処理することが好ましい。

【0022】本発明で得られる微粒子水酸アバタイトの水性スラリーは、単量体、特にビニル系単量体の懸濁重合に懸濁重合用安定剤として使用すると、粒子径が小さく、かつ粒度分布が狭い、すなわち粒度が揃ったポリマービーズを得ることができる。また、反応槽内の壁面や攪拌機などへのスケールの付着量が極めて少なく、安定して長期間懸濁重合を継続することができる。

【0023】単量体としては、例えば、ステレン、芳香核及び/または側鎖に置換基を有するスチレン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸及びそのエステル、メタクリル酸及びそのエステル、カルボン酸ビニルエステル(例、酢酸ビニル)、塩化ビニル、塩化ビニリデン等を挙げることができる。

【0024】懸濁重合はこれらの単量体の単独重合、共重合、他の重合性単量体との共重合などの何れであってもよい。更に、懸濁重合の際に、単量体の単独重合体若しくは共重合体、他の重合体などを、上記単量体を含む懸濁液に溶解又は分散させておいてもよい。

【0025】微粒子水酸アバタイト水性スラリーを懸濁重合用安定剤として用いる場合、その使用量は、懸濁重合の条件により変わるものであって、特に限定されないが、一般的に、重合させる単量体の重量基準で、水酸アバタイト固形分換算で0.1~1.0重量%であることが好ましい。

【0026】上記の懸濁重合用安定剤は、単独で使用することができるが、他の懸濁重合用安定剤、例えば、ボリビニルアルコール、CMCなどの水溶性高分子化合物と一緒に使用することもできる。また、界面活性剤、P

H調節剤、比重調節剤、粘度調節剤、その他などの、懸濁重合に一般的に使用される他の添加剤と共に使用することもできる。

【0027】

【実施例】次に、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。

【0028】【実施例1、2及び比較例1~3】

(1) 水酸アバタイト水性スラリーの調製

水酸化カルシウム11.85kgと水とを混合して、水酸化カルシウムの濃度が14.5重量%の水性スラリー81.85kgを調製した。別に、85%リン酸を水で希釈して、リン酸濃度が11.3重量%のリン酸水溶液81.86kgを調製した。約31°Cの上記水酸化カルシウムの水性スラリーに、タービン型攪拌機で攪拌(回転速度は約1400r.p.m.)しながら、上記リン酸水溶液を、水酸化カルシウム1kg当たり8.31g(P_2O_5)/分の速度で添加した。68分間を要してリン酸水溶液全量を添加した。水酸化カルシウムに対する添加したリン酸の割合は、 CaO/P_2O_5 の重量比で表わして1.34であった。リン酸水溶液の添加の間に水性スラリーの温度は徐々に上昇し、リン酸水溶液の添加終了時の水性スラリーの温度は54°Cであった。

【0029】上記のようにして得られた水酸アバタイトの水性スラリーは、固形物の濃度が10.0重量%であり、沈降半減期が35分20秒、そしてマイクロトラック粒度分析計(日機装(株)製、7995-40型)を用いた測定によれば、平均粒子径(スラリー中の粒子、従って大部分は二次粒子)は2.7μmであった。この水酸アバタイトの形状は、透過型電子顕微鏡写真で測定したところ、針状の結晶であることが確認された。

【0030】(2) 水酸アバタイト水性スラリーの微粉碎処理(実施例1、2)

上記の水酸アバタイトの水性スラリーをビーズミル(アシザワ(株)製、RL1V型)を用い、下記の条件による処理を行なった。

【処理条件】

ベッセル有効容量: 0.91リットル

使用ビーズ: ジルコニア(直径: 1mm)

ビーズ充填率: 80%

40 ビーズ充填量: 2.62kg

攪拌翼: ディスクタイプ

ディスク周速: 11.4m/秒

処理時間: 1.6分(実施例1)

3.2分(実施例2)

【0031】(3) 水酸アバタイト水性スラリーの剪断分散処理(比較例1~3)

上記の水酸アバタイト300ミリリットルを500ミリリットル容のプラスチック容器に入れ、強力剪断分散機(特殊機化工業(株)製、TKホモディスパーザー型)を用いて回転速度2000r.p.mで、1.6分間(比較例

1)、3. 2分間(比較例2)、あるいは10分間(比較例3)の分散処理を行なった。

*結果

【0033】

【0032】(4)微粉碎処理あるいは剪断分散処理の*

【表1】

表1

被処理スラリー	処理時間	沈降半減期		平均粒子径
		35分20秒	2.7 μm	
実施例 1	1.6分	47分40秒	1.2 μm	
実施例 2	3.2分	51分40秒	1.1 μm	
比較例 1	1.6分	35分40秒	2.6 μm	
比較例 2	3.2分	35分10秒	2.6 μm	
比較例 3	10分	35分50秒	2.6 μm	

なお、表1中の平均粒子径は前述のマイクロトラック粒度分析計による測定値である。

【0034】上記の結果から明らかなように、本発明に従ってビーズミルで処理した水酸アバタイトの水性スラリーは、短時間の処理によって沈降半減期が顕著に上昇し、また平均粒子径も顕著に小さくなる。これに対して、剪断分散を利用した処理では、沈降半減期についても、また平均粒子径についても短時間の処理では殆ど変化せず、また長時間の処理によっても平均粒子径と沈降半減期のいずれについても殆ど向上は認められない。

【0035】[実施例3、4]

(1) 水酸アバタイト水性スラリーの調製

水酸化カルシウム17.66kgと水とを混合して、水酸化カルシウムの濃度が21.4重量%の水性スラリー82.66kgを調製した。別に、85%リン酸を水で希釈して、リン酸濃度が16.8重量%のリン酸水溶液80.06kgを調製した。約32°Cの上記水酸化カルシウムの水性スラリーに、ターピン型攪拌機で攪拌(回転速度は約1400r.p.m.)しながら、上記リン酸水溶液を、水酸化カルシウム1kg当たり8.50g(P₂O₅)/分の速度で添加した。65分間を要してリン酸水溶液全量を添加した。水酸化カルシウムに対する添加※

※したリン酸の割合は、CaO/P₂O₅の重量比で表わして1.37であった。リン酸水溶液の添加の間に水性スラリーの温度は徐々に上昇し、リン酸水溶液の添加終了時の水性スラリーの温度は64°Cであった。

20 【0036】上記のようにして得られた水酸アバタイトの水性スラリーは、固体物の濃度が15.2重量%であり、沈降半減期が22分50秒、そしてマイクロトラック粒度分析計(日機装(株)製、7995-40型)を用いた測定によれば、平均粒子径(スラリー中の粒子、従って大部分は二次粒子)は3.6μmであった。この水酸アバタイトの形状は、透過型電子顕微鏡写真で測定したところ、針状の結晶であることが確認された。

【0037】(2) 水酸アバタイト水性スラリーの微粉碎処理

30 上記の水酸アバタイトの水性スラリーをビーズミル(アシザワ(株)製、RL1V型)を用い、実施例1、2と同じ条件による処理を実施例3(処理時間1.6分)と実施例4(3.2分)とについて行なった。

【0038】(3) 微粉碎処理の結果

【0039】

【表2】

表2

被処理スラリー	処理時間	沈降半減期		平均粒子径
		22分50秒	3.6 μm	
実施例 3	1.6分	40分40秒	1.4 μm	
実施例 4	3.2分	45分40秒	1.1 μm	

平均粒子径は前述のマイクロトラック粒度分析計による測定値である。

【0040】上記の結果から明らかなように、被処理スラリーが高い固体分濃度のものであっても、本発明に従★50

★って、ビーズミルで処理することによって、水酸アバタイト水性スラリーは短時間の処理でも沈降半減期が顕著に上昇し、また平均粒子径も顕著に小さくなる。

【0041】[評価: 重合試験] 実施例1と4でビーズ

ミル処理を施して得た微粒子水酸アバタイト水性スラリーそして、比較用（コントロール）の微粒子水酸アバタイト水性スラリー（固形分濃度6.8重量%、沈降半減期56分10秒、平均粒子径2.2μm）をそれぞれ懸濁重合用安定剤として用いて、スチレンとアクリロニトリルとの共重合を行なった。

【0042】容量100リットルのターピン型攪拌機付きステンレス製オートクレーブに、スチレンモノマー7.5重量部、アクリロニトリルモノマー2.5重量部、水1.00重量部、上記懸濁重合用安定剤0.465重量部（固形物換算値）、アルキルベンゼンズルホン酸ナトリウム0.004重量部及び過酸化ベンゾイル0.3重量*

* 部を入れ、280r.p.m.の回転速度で攪拌機を回転させて攪拌しながら、90°Cにて10時間の懸濁共重合反応を行なった。懸濁共重合反応はいずれの場合も円滑に行なわれた。反応終了後、オートクレーブから内容物を取り出し、ポリマービーズを遠心分離機を利用して分離取得し、塩酸で洗浄し、次いで水で洗浄した後乾燥して、スチレン-アクリロニトリルコポリマー（ASポリマー）ビーズを得た。いずれの場合も、オートクレーブの内壁へのスケールの付着は少なかった。得られたASポリマービーズの粒子径を測定した結果を表3に示す。

【0043】

【表3】

表3

水酸アバタイトスラリー (固形分濃度: 重量%)	コントロール (6.8)	実施例1 (10.0)	実施例4 (15.2)
平均粒子径 (μm)	217	155	164
75μm以下 (重量%)	6.89	5.44	4.56
600μm以上 (重量%)	0.79	0.45	0.81
凝聚ビーズ量 (重量%)	0.99	0.67	0.77

凝聚ビーズ量は、10メッシュを越える凝聚物の量を意味する。

【0044】上記の結果から明らかなように、本発明に従ってビーズミルで処理した水酸アバタイト水性スラリーを懸濁重合用安定剤として用いることにより、その固形分濃度が比較的高いものであっても、平均粒子径が小さく、かつ粒度分布の狭いポリマービーズを得ることができる。

【0045】

※【発明の効果】本発明に従ってビーズミル処理を施して得た微粒子水酸アバタイト水性スラリーは、比較的凝聚物が少なく、また沈降半減期が延長される。そして、そのように処理した微粒子水酸アバタイト水性スラリーを懸濁重合用安定剤として用いると、平均粒子径が小さく、かつ粒度分布の狭いポリマービーズを得ることができる。従って、本発明のビーズミルは、特に凝聚が激しくなりやすい高い固形分濃度の水酸アバタイト水性スラリーの処理に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 杏野 尚
千葉県市原市五井南海岸8番2号 株式会社カルシード内

(72)発明者 松田 幸一
山口県宇部市大字沖宇部525-14 宇部サイコン株式会社宇部工場内
(72)発明者 三輪 克己
山口県宇部市大字沖宇部525-14 宇部サイコン株式会社宇部工場内

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture technique of a particle **** apatite aquosity slurry useful as a stabilizer for suspension polymerizations of a vinyl system monomer especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] The suspension-polymerization technique is well learned as one of the polymerization methods of a monomer, especially a vinyl system monomer. the suspension-polymerization technique A rate of polymerization and the polymerization degree of a polymer obtained are large, and since neither a dispersant nor a coagulant is used, the purity of a polymer is high. moreover, since a heat of polymerization is removed by the water of a medium, adjustment of polymerization temperature is easy and the separation of the polymer which is still granular and is obtained is easy -- etc. -- since it has the characteristic feature, generally it is used

[0003] In this suspension-polymerization technique, in order to maintain a monomer and a polymer in the suspension status in an aquosity medium, the stabilizer for suspension polymerizations is used. the property required of this stabilizer for suspension polymerizations ***** -- a polymerization -- that a suspension stability in process is good and a polymerization -- it is mentioned that there is little mixing of the stabilizer for suspension polymerizations to the inside of the body, that the polymer bead of a desired particle size is obtained, etc.

[0004] Conventionally, the aquosity slurry of a **** apatite was known as an outstanding stabilizer for suspension polymerizations. However, the stabilizers for suspension polymerizations which consist of an aquosity slurry of the conventional **** apatite were points, such as scale buildups, such as a suspension stability and a wall surface of a reaction vessel, and were dissatisfied still more. As a stabilizer for suspension polymerizations which solves such a trouble that the stabilizer for **** apatite system suspension polymerizations has, they are the weight ratio CaO/P2 O5. The stabilizer for suspension polymerizations characterized by being the aquosity slurry or paste of a detailed hydro oxy-apatite in which the submicron class of at least 1.30 carried out the shape of a gold coin, and a sedimentation half-life being 15 minutes at least was proposed (refer to JP,54-44313,B). However, still, this stabilizer for suspension polymerizations also had many amounts of scale buildups, such as a wall surface, an agitator, etc. of a reaction vessel in a polymerization reaction, and was not what should not necessarily be carried out satisfactory.

[0005] It can carry out to JP,5-222103,A by being stabilized in the grade of a request of the suspension polymerization of a monomer. moreover, in process of a polymerization reaction as a stabilizer for suspension polymerizations with very few amounts of scale buildups, such as a wall surface, an agitator, etc. of a reaction vessel CaO/P2 O5 A weight ratio is the aquosity slurry of the **** apatite of the detailed needle crystal which is 1.24-1.37, and the stabilizer for suspension polymerizations characterized by the sedimentation half-life being 25 minutes or more is proposed. For this stabilizer for suspension polymerizations, a rate [as opposed to / are a speed for 1-40gper 1kg of calcium hydroxides (P2 O5)/about a phosphoric acid under churning at the temperature of less than 60 degrees C at the aquosity slurry of a calcium hydroxide, and / a calcium hydroxide] is CaO/P2 O5. It can manufacture using the technique of adding until it expresses with a weight ratio and it is set to 1.2-1.4.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The trouble with reduced the **** apatite aquosity slurry as a result of the above enhancements, and the usefulness increased. Then, the solid-content concentration of a **** apatite aquosity slurry became the problem. That is, what has the very small particle diameter of a **** apatite being obtained by the above enhancements in the comparatively low **** apatite aquosity slurry of solid-content concentration whose solid-content concentration is about less than 8 % of the weight, and functioning as a highly efficient stabilizer for suspension polymerizations by them, was checked. However, when the high performance is in the inclination to fall as solid-content concentration rises and solid-content concentration becomes especially 12% of the weight or more 9% of the weight or more, compared with the **** apatite aquosity slurry of low solid-content concentration, the performance degradation as a stabilizer for suspension polymerizations comes to be conspicuous. The **** apatite aquosity slurry with high solid-content concentration is advantageous in respect of the productivity, and is very useful because of the reduction of the cost for storage or transportation.

[0007] According to the study of this invention person, that it is in generation of the aggregated particle by flocculation of the **** apatite grain in a slurry made clear the cause of the degradation of the **** apatite aquosity slurry in the above-mentioned high solid-content concentration. For this reason, although this invention person performed various distributed operations aiming

at the reduction of the aggregate, probably because the cohesive energy of the aggregate (aggregated particle) of the **** apatite which has a primary particle in the particle status very much is very high, in distributed operation of the aggregate using the usual disperser machine, it turns out that the dispersion effect hardly appears. Moreover, in the usual distributed operation, even if it performed prolonged distributed processing, the effect also made it clear to seldom appear.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention is in the manufacture technique of the particle **** apatite aquosity slurry characterized by performing pulverizing processing for the aquosity slurry containing the **** apatite obtained by the reaction of the aquosity slurry of a calcium hydroxide, and the phosphoric-acid aqueous solution using a bead mill.

[0009]

[Embodiments of the Invention] The suitable mode of this invention is as follows.

(1) The manufacture technique of the particle **** apatite aquosity slurry which the sedimentation half-life of the aquosity slurry containing the **** apatite before pulverizing processing is 38 or less minutes, and is processed so that the sedimentation half-life of the particle **** apatite aquosity slurry after pulverizing processing may be extended by 5 minutes or more compared with pulverizing before.

(2) The manufacture technique of a particle **** apatite aquosity slurry that the solid-content concentration of the aquosity slurry containing the **** apatite of the back before pulverizing processing is 9 - 20 % of the weight.

[0010] (3) The mean particle diameter (measured value by the micro truck grading-analysis meter) of the **** apatite in the aquosity slurry containing the **** apatite before pulverizing processing is 2.3 micrometers or more.

(4) The mean particle diameter (measured value by the micro truck grading-analysis meter) of the particle **** apatite in the aquosity slurry containing the **** apatite after pulverizing processing is 1.8 micrometers or less.

(5) The above-mentioned particle **** apatite aquosity slurry is CaO/P2 O5. A weight ratio is an aquosity slurry containing the **** apatite of the fine crystal in the domain of 1.24-1.40.

[0011] The aquosity slurry of the **** apatite whose concentration of a **** apatite is 1.5g / 100ml and which was made to suspend uniformly is put into a 100ml sedimentation spool, and the above-mentioned sedimentation half-life puts it at 25 degrees C, and means time until the volume of sediment becomes 50ml.

[0012] A **** apatite is calcium and PO4. The **** apatite in the **** apatite aquosity slurry made into a processing object in this invention although it is the complicated compound which reaches and consists of OH is the CaO/P2 O5. It is desirable that a weight ratio is in the domain of 1.24-1.40.

[0013] The solid-content concentration is 9 - 20 % of the weight (especially 12 - 20 % of the weight), and, as for the **** apatite aquosity slurry of the processing object for manufacturing the particle **** apatite aquosity slurry of this invention, it is desirable that a sedimentation half-life is the thing [as / 38 or less minutes and whose mean particle diameter (measured value by the micro truck grading-analysis meter) are 2.3 micrometers or more]. The **** apatite aquosity slurry of the processing object which has the above properties can be prepared by the following methods of using the reaction of the aquosity slurry of a calcium hydroxide, and the phosphoric-acid aqueous solution.

[0014] Although the calcium-hydroxide concentration in the aquosity slurry of the calcium hydroxide which is one raw material changes with the concentration of the **** apatite of the stabilizer for suspension polymerizations to manufacture, the concentration of a phosphoric acid to use, generally it is further especially [especially] desirable [concentration] that it is 10 - 25 % of the weight eight to 28% of the weight five to 30% of the weight. If the parvus and the concentration of the **** apatite in the aquosity slurry obtained must become small rather than the above-mentioned domain, and the concentration of a calcium hydroxide must condense by the case and the concentration of the above-mentioned calcium hydroxide is larger than the above-mentioned domain, the viscosity of the aquosity slurry of a calcium hydroxide will rise and workability will tend to become bad.

[0015] Although the reaction of the calcium hydroxide in the inside of an aquosity slurry and a phosphoric acid is usually performed below 100 degrees C, it is desirable to carry out at the temperature of less than 65 degrees C. And in early stages of the reaction of a calcium hydroxide and a phosphoric acid, reacting at low temperature comparatively is desirable. For example, it is desirable to carry out at the temperature of 50 degrees C or less until the conversion of a calcium hydroxide becomes 25%.

[0016] The rate of a calcium hydroxide and a phosphoric acid is CaO/P2 O5. CaO of **** apatite for which weight ratio asks/P2 O5 It is a weight ratio or it is desirable to use a phosphoric acid for the luxus a little. What is necessary is just to determine especially the concentration of a phosphoric acid in consideration of the solid-content concentration of a calcium-hydroxide aquosity slurry, the concentration of the **** apatite of the request in the **** apatite aquosity slurry obtained, the temperature in a reaction, etc., although not limited.

[0017] Since it generates heat in case a calcium hydroxide and a phosphoric acid are made to react, it is desirable to perform addition of the phosphoric acid to the aquosity slurry of a calcium hydroxide so that it may become the speed for 1-40gper 1kg of calcium hydroxides (P2 O5). It is desirable a part for 2-30gper 1kg of calcium hydroxides (P2 O5)/and to perform addition of the phosphoric acid to the aquosity slurry of a calcium hydroxide so that it may become the speed for 3-20g(P2 O5)/especially.

[0018] Moreover, agitating is desirable, in order to make the quality of a **** apatite uniform and to remove heat of reaction efficiently, in case a calcium hydroxide and a phosphoric acid are made to react. Although not limited, especially an agitating speed is adjusted so that the local temperature rise of a reactant may be lessened as much as possible. Moreover, a control of reaction temperature can attach a cooling system to for example, a reaction container, and can also be carried out with the cooling system.

[0019] The manufacture technique of the particle **** apatite aquosity slurry of this invention is characterized by performing pulverizing processing for the aquosity slurry containing the **** apatite obtained by the above technique using a bead mill. In addition, the **** apatite aquosity slurry of the processing object of this invention of the pulverization of the **** apatite aquosity slurry prepared as mentioned above once being carried out, and it distributing in the after water and your considering as an aquosity slurry again is natural.

[0020] A bead mill is what is also called a medium churning formula grinder or media agitating mill. Hard beads, such as glass grain, ceramic grain, and a metal particle, and an impeller, It is the instrument which performs variance simultaneously with a pulverizing combining agitator implements, such as a disk and a screw. the detailed explanation It is stated to the "fine-particles engineering handbook" (Nikkan Kogyo Shimbun, February 28, Showa 61 first-edition issue) and the "fine-particles engineering glossary" (Nikkan Kogyo Shimbun, December 15, Showa 56 first-edition issue). According to the research of this invention person, even if it carries out distributed processing of the **** apatite aquosity slurry of the processing object of this invention using the shearing grant type disperser (an example, a colloid mill, gay mixer) generally because of variance of a slurry used until now, it is found out that a reduction of flocculation of the **** apatite in the aquosity slurry can hardly be desired. On the other hand, if the bead mill of this invention is used, a remarkable reduction of flocculation of the **** apatite in an aquosity slurry will be realized in very short time called less than 10 minutes. In addition, the distributed-processing conditions by the bead mill can be suitably determined in consideration of the amount of the **** apatite aquosity slurry of a processing object, solid-content concentration, the degree of flocculation, etc.

[0021] In addition, it is desirable to process so that extension of the sedimentation half-life of a particle **** apatite aquosity slurry may be carried out 5 minutes or more (especially above for 10 minutes) by the manufacture technique of the aquosity slurry of the particle **** apatite of this invention by pulverizing processing which uses a bead mill compared with pulverizing before. And it is desirable to process so that the mean particle diameter (measured value by the micro truck grading-analysis meter) of the particle **** apatite in the aquosity slurry containing the **** apatite after pulverizing processing may be set to 1.8 micrometers or less.

[0022] If the aquosity slurry of the particle **** apatite obtained by this invention is used for the suspension polymerization of a monomer, especially a vinyl system monomer as a stabilizer for suspension polymerizations, a particle diameter is small, particle size distribution are narrow, namely, it can obtain the polymer bead to which grain size was equal. Moreover, it is very few, and the amounts of scale buildups, such as a wall surface, an agitator, etc. in a reaction vessel, are stabilized, and can continue a suspension polymerization for a long period of time.

[0023] As a monomer, the styrene which has a substituent, acrylonitrile, a methacrylonitrile, an acrylic acid and its ester, a methacrylic acid and its ester, a carboxylic-acid vinyl ester (an example, vinyl acetate), a vinyl chloride, a vinylidene chloride, etc. can be mentioned to styrene, a nucleus, and/or a side chain, for example.

[0024] Suspension polymerizations may be any **s, such as homopolymerization of these monomers, copolymerization, and copolymerization with other polymerization nature monomers. Furthermore, you may make the suspension containing the above-mentioned monomer melt or distribute the homopolymer of a monomer or a copolymer, other polymers, etc. in the case of a suspension polymerization.

[0025] Although the amount used does not change according to the conditions of a suspension polymerization and is not especially limited when using a particle **** apatite aquosity slurry as a stabilizer for suspension polymerizations, generally, it is the weight criteria of the monomer which carries out a polymerization, and it is desirable that it is 0.1 - 1.0 % of the weight in a **** apatite solid-content conversion.

[0026] The above-mentioned stabilizer for suspension polymerizations can also be used together with water-soluble-polymer compounds, such as other stabilizers for suspension polymerizations, for example, polyvinyl alcohol, and CMC, although it can be used independently. Moreover, it can also be used with other additives generally used to suspension polymerizations, such as a surfactant, a pH regulator, a specific gravity modifier, a viscosity modifier, and others.

[0027]

[Example] Next, an example and the example of a comparison explain this invention still in detail.

[0028] [The examples 1 and 2 and the examples 1-3 of a comparison]

(1) 11.85kg of manufacture calcium hydroxides and water of a **** apatite aquosity slurry were mixed, and aquosity slurry 81.85kg whose concentration of a calcium hydroxide is 14.5 % of the weight was prepared. Independently, the phosphoric acid was diluted with water 85%, and 81.86kg of the phosphoric-acid aqueous solutions whose phosphoric-acid concentration is 11.3 % of the weight was prepared. The above-mentioned phosphoric-acid aqueous solution was added the speed for 8.31gper 1kg of calcium hydroxides (P2 O5), agitating with a turbine type agitator to the aquosity slurry of about 31-degree C above-mentioned calcium hydroxide (rotational speed is about 1400 r.p.m.). For 68 minutes was required and the phosphoric-acid aqueous-solution whole quantity was added. The rate of the added phosphoric acid to a calcium hydroxide is CaO/P2 O5. It expressed with the weight ratio and was 1.34. The temperature of an aquosity slurry rose gradually between addition of the phosphoric-acid aqueous solution, and the temperature of the aquosity slurry at the time of an addition end of the phosphoric-acid aqueous solution was 54 degrees C.

[0029] The concentration of a solid of the aquosity slurry of the **** apatite obtained as mentioned above was 10.0 % of the weight, and, according to the measurement using 35 minutes and 20 seconds, and the micro truck grading-analysis meter (the Nikkiso Co., Ltd. make, 7995 -40 type) of a sedimentation half-life, the mean particle diameter (the grain in a slurry, therefore most are an aggregated particle) was 2.7 micrometers. When the configuration of this **** apatite was measured with the

transmission-electron-microscope photograph, it was checked that it is a needlelike crystal.

[0030] (2) Pulverizing processing of a **** apatite aquosity slurry (examples 1 and 2)

Processing according the aquosity slurry of the above-mentioned **** apatite to the following conditions was performed using the bead mill (the product made from ****, RL1 V type).

[Processing conditions]

Vessel Service-capacity: 0.91 l. use bead:zirconia (diameter:1mm)

Bead Filling-factor: 80% bead fill:2.62kg impeller:disk-type disk peripheral-speed:11.4m/second processing-time:1.6 minute (example 1)

3.2 minutes (example 2)

[0031] (3) Shearing distributed processing of a **** apatite aquosity slurry (examples 1-3 of a comparison)

The 300ml of the above-mentioned **** apatites was put into the plastic envelope of 500ml **, and distributed processing for 1.6 minutes (example 1 of a comparison), for 3.2 minutes (example 2 of a comparison), or for 10 minutes (example 3 of a comparison) was performed by rotational-speed 2000rpm using the powerful shearing disperser (the product made from special opportunity-ized Industry, TK gay day spar L type).

[0032] (4) Result [0033] of pulverizing processing or shearing distributed processing

[Table 1]

Table 1 ***** The processing time A sedimentation half-life A mean particle diameter

***** A processed slurry 0 minute 35 minutes and 20 seconds 2.7 micrometers

***** Example 1 1.6 minutes 47 minutes and 40 seconds 1.2 micrometer example 2 3.2 minutes 51 minutes and 40 seconds Example of 1.1 micrometer comparison 1 1.6 minutes 35 minutes and 40 seconds Example of 2.6 micrometer comparison 2 3.2 minutes 35 minutes and 10 seconds Example of 2.6 micrometer comparison 3 10 minutes It is the measured value by the micro truck grading-analysis meter of the above-mentioned [the mean particle diameter in Table 1] which is 35 minutes and 50 second

2.6micrometer*****

[0034] A sedimentation half-life goes up notably by short-time processing, and, as for the aquosity slurry of the **** apatite processed with the bead mill according to this invention, a mean particle diameter also becomes small notably so that clearly from the above-mentioned result. On the other hand, in processing using shearing variance, by short-time processing, it hardly changes [half-life / sedimentation] also about a mean particle diameter, and enhancement hardly accepts about both a mean particle diameter and a sedimentation half-life also by prolonged processing.

[0035] [Examples 3 and 4]

(1) 17.66kg of manufacture calcium hydroxides and water of a **** apatite aquosity slurry were mixed, and aquosity slurry 82.66kg whose concentration of a calcium hydroxide is 21.4 % of the weight was prepared. Independently, the phosphoric acid was diluted with water 85%, and 80.06kg of the phosphoric-acid aqueous solutions whose phosphoric-acid concentration is 16.8 % of the weight was prepared. The above-mentioned phosphoric-acid aqueous solution was added the speed for 8.50gper 1kg of calcium hydroxides (P2 O5)/, agitating with a turbine type agitator to the aquosity slurry of about 32-degree C above-mentioned calcium hydroxide (rotational speed is about 1400 r.p.m.). For 65 minutes was required and the phosphoric-acid aqueous-solution whole quantity was added. The rate of the added phosphoric acid to a calcium hydroxide is CaO/P2 O5. It expressed with the weight ratio and was 1.37. The temperature of an aquosity slurry rose gradually between addition of the phosphoric-acid aqueous solution, and the temperature of the aquosity slurry at the time of an addition end of the phosphoric-acid aqueous solution was 64 degrees C.

[0036] The concentration of a solid of the aquosity slurry of the **** apatite obtained as mentioned above was 15.2 % of the weight, and, according to the measurement using 22 minutes and 50 seconds, and the micro truck grading-analysis meter (the Nikkiso Co., Ltd. make, 7995 -40 type) of a sedimentation half-life, the mean particle diameter (the grain in a slurry, therefore most are an aggregated particle) was 3.6 micrometers. When the configuration of this **** apatite was measured with the transmission-electron-microscope photograph, it was checked that it is a needlelike crystal.

[0037] (2) Processing according the aquosity slurry of the **** apatite of the pulverizing processing above of a **** apatite aquosity slurry to the same conditions as examples 1 and 2 was performed using the bead mill (the product made from ****, RL1 V type) about the example 3 (processing-time 1.6 minutes) and the example 4 (3.2 minutes).

[0038] (3) Result [0039] of pulverizing processing

[Table 2]

Table 2 ***** The processing time A sedimentation half-life A mean particle diameter

***** A processed slurry 0 minute 22 minutes and 50 seconds 3.6 micrometers

***** Example 3 1.6 minutes 40 minutes and 40 seconds 1.4 micrometer example 4 3.2 minutes 45 minutes and 40 seconds A 1.1 micrometer

***** mean particle diameter is the measured value by the above-mentioned micro truck grading-analysis meter.

[0040] Even if a processed slurry is the thing of high solid-content concentration so that clearly from the above-mentioned result, according to this invention, by processing with a bead mill, also in short-time processing, a sedimentation half-life goes up notably, and, as for a **** apatite aquosity slurry, a mean particle diameter also becomes small notably.

[0041] Copolymerization of styrene and acrylonitrile was performed, using respectively the particle **** apatite aquosity slurry which performed and obtained bead mill processing in the [evaluation:polymerization examination] examples 1 and 4, and the particle **** apatite aquosity slurry (6.8 % of the weight of solid-content concentration, sedimentation half-life 56 minutes and 10 seconds, 2.2 micrometers of mean particle diameters) for a comparison (control) as a stabilizer for suspension polymerizations.

[0042] The styrene-monomer 75 weight section, the acrylonitrile monomer 25 weight section, the water 100 weight section, the above-mentioned stabilizer 0.465 weight section for suspension polymerizations (solid reduced property), the alkyl-benzene-sodium-sulfonate 0.004 weight section, and the benzoyl-peroxide 0.3 weight section were put into the autoclave made from the stainless steel with a turbine type agitator with a capacity of 100l, and the suspension copolymerization reaction of 10 hours was performed at 90 degrees C, having rotated the agitator and agitating with the rotational speed of 280r.p.m. As for the suspension copolymerization reaction, in any case, it was carried out smoothly. It dried, after having taken out the contents from the autoclave after the reaction end, having carried out the separation acquisition of the polymer bead using the centrifugal separator, having washed with the hydrochloric acid and washing with water subsequently, and the styrene-acrylonitrile copolymer (AS polymer) bead was obtained. In any case, it was few to the scale buildup to the wall of an autoclave. The result which measured the particle diameter of obtained AS polymer bead is shown in Table 3.

[0043]

[Table 3]

Table 3 **** apatite slurry

Control Example 1 Example 4 (solid-content concentration:weight %) (6.8) (10.0) (15.2)

***** A mean particle diameter (mum) 217 155 16475 micrometers or less (weight %) 6.89 5.44 4.56600 micrometers or more (weight %) 0.79 0.45 The amount of 0.81 flocculation beads (weight %) 0.99 0.67 The amount of 0.77 *****

***** flocculation beads means the amount of the aggregate exceeding ten meshes.

[0044] Even if the solid-content concentration is comparatively high by using the **** apatite aquosity slurry processed with the bead mill according to this invention as a stabilizer for suspension polymerizations so that clearly from the above-mentioned result, a mean particle diameter can obtain the narrow polymer bead of particle size distribution small.

[0045]

[Effect of the Invention] The particle **** apatite aquosity slurry which performed and obtained bead mill processing according to this invention has comparatively few aggregates, and a sedimentation half-life is extended. And if the particle **** apatite aquosity slurry processed such is used as a stabilizer for suspension polymerizations, a mean particle diameter can obtain the narrow polymer bead of particle size distribution small. Therefore, especially the bead mill of this invention has useful flocculation to processing of the **** apatite aquosity slurry of the high solid-content concentration which is easy to become intense.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture technique of the particle **** apatite aquosity slurry characterized by performing pulverizing processing for the aquosity slurry containing the **** apatite obtained by the reaction of the aquosity slurry of a calcium hydroxide, and the phosphoric-acid aqueous solution using a bead mill.

[Claim 2] The manufacture technique of the particle **** apatite aquosity slurry according to claim 1 which the sedimentation half-life of the aquosity slurry containing the **** apatite before pulverizing processing is 38 or less minutes, and is processed so that the sedimentation half-life of the particle **** apatite aquosity slurry after pulverizing processing may be extended by 5 minutes or more compared with pulverizing before.

[Claim 3] The manufacture technique of a particle **** apatite aquosity slurry according to claim 1 that the solid-content concentration of the aquosity slurry containing the **** apatite before and after pulverizing processing is 9 - 20 % of the weight.

[Translation done.]

DOCUMENT-IDENTIFIER: US 5137534 A

TITLE: Method for producing dental and medical bone prosthesis and bone prosthesis produced thereby

DEPR:

A slurry of a calcium phosphate was obtained by a conventional method for forming hydroxyapatite in which an aqueous solution of phosphoric acid and a dispersion of calcium hydroxide were reacted with each other, provided that the amount of the phosphoric acid solution was increased to 1.06 times the stoichiometric amount required for forming hydroxyapatite.

DEPR:

A slurry of hydroxyapatite was obtained by a conventional method for forming hydroxyapatite in which an aqueous solution of phosphoric acid and a dispersion of calcium hydroxide were reacted with each other.

DOCUMENT-IDENTIFIER: US 5141510 A

TITLE: Structure of artificial bone material for use in implantation

DEPR:

The material which can constitute the inventive bone structure can be produced, for example, as follows: a slurry of calcium hydroxide is mixed with phosphoric acid by titration, and by adjusting a reaction temperature, pH of the liquid so as to form hydroxyapatite, and the apatite is molded in a certain shape, which is fired into a sintered body.

DOCUMENT-IDENTIFIER: US 4952323 A
TITLE: B2 microglobulin adsorbent

DEPR:

A solution of a phosphate salt was reacted with a solution of a calcium salt by a known method and a slurry of hydroxyapatite was formed. This slurry was dried and granulated with a Mobile Minor spray dryer (product of Ashizawaniro) under the following conditions: hot air temperature, 200.degree. C; feed rate, 2.5 l/hr; rotational speed of spray disk, 25,000 rpm. The granulation was fired to produce hydroxyapatite particles having an average diameter of 20..mu.m.

	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp
1	L1	70	apatite with slurry	USPAT; US-PGP UB	2001/11/30 12:42
2	L2	242924	phosphoric or phosphate	USPAT; US-PGP UB	2001/11/30 12:43
3	L3	214666	calcium	USPAT; US-PGP UB	2001/11/30 12:43
4	L4	21	1 with 2 with 3	USPAT; US-PGP UB	2001/11/30 12:51
5	L5	4854	hydroxy adj apatite or hydroxyapatite	USPAT; US-PGP UB	2001/11/30 12:51
6	L6	1390	2 with 3 with 5 not 4	USPAT; US-PGP UB	2001/11/30 12:52
7	L7	62	2 with 3 with 5 with slurry	USPAT; US-PGP UB	2001/11/30 12:52
8	L8	55	7 not 4	USPAT; US-PGP UB	2001/11/30 12:52

	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp
1	L1	185	phosphoric adj acid	USPAT; US-PGP UB	2001/11/30 08:54
2	L2	19692	calcium adj hydroxide	USPAT; US-PGP UB	2001/11/30 08:53
3	L3	1	1 with 2	USPAT; US-PGP UB	2001/11/30 08:54
4	L4	1	1 same 2	USPAT; US-PGP UB	2001/11/30 08:54
5	L5	82608	phosphoric adj acid	USPAT; US-PGP UB	2001/11/30 08:55
6	L6	449	2 with 5	USPAT; US-PGP UB	2001/11/30 08:55
7	L7	4543	hydroxyapatite	USPAT; US-PGP UB	2001/11/30 08:55
8	L8	36	6 with 7	USPAT; US-PGP UB	2001/11/30 08:55

WEST[Help](#)[Logout](#)[Interrupt](#)[Main Menu](#) [Search Form](#) [Posting Counts](#) [Show S Numbers](#) [Edit S Numbers](#) [Preferences](#)**Search Results -**

Terms	Documents
(hydroxyapatite or apatite) same phosphoric same calcium same slurry	42

Database:

US Patents Full-Text Database
US Pre-Grant Publication Full-Text Database
JPPO Abstracts Database
EPO Abstracts Database
Dowker World Patents Index
IBM Technical Disclosure Bulletins

[Refine Search:](#)

(hydroxyapatite or apatite) same phosphoric same calcium same slurry

[Clear](#)**Search History**

Today's Date: 11/30/2001

<u>DB Name</u>	<u>Query</u>	<u>Hit Count</u>	<u>Set Name</u>
JPAB,EPAB,DWPI,TDBD	(hydroxyapatite or apatite) same phosphoric same calcium same slurry	42	<u>L6</u>
JPAB,EPAB,DWPI,TDBD	(hydroxyapatite or apatite) and phosphoric same calcium same slurry	50	<u>L5</u>
JPAB,EPAB,DWPI,TDBD	(hydroxyapatite or apatite) and phosphorus same calcium	0	<u>L4</u>
JPAB,EPAB,DWPI,TDBD	(hydroxyapatite or apatite) and phosphoric same calcium	0	<u>L3</u>
JPAB,EPAB,DWPI,TDBD	(hydroxyapatite or apatite) and phosphoric same calcium same slurry	0	<u>L2</u>
JPAB,EPAB,DWPI,TDBD	(hydroxyapatite or apatite) same phosphoric same calcium same slurry	0	<u>L1</u>